

# **LABORATÓRIUMI VIZSGÁLATOK AZ ACÉL NIKKELTARTALMÁNAK A KÉNTELÉNÍTÉSRE GYAKOROLT HATÁSÁRÓL**

*DR. SZÜCS LÁSZLÓ*

(Közlésre érkezett: 1973. december 13.)

A szakirodalmi adatok értékelése [1—2] a Ni-tartalmú acélok melegeképlékenységi tulajdonságainak statisztikai alapon történő elemzése, a selejtekre kiterjedő üzemi vizsgálatok eredményei [3—7], nem utolsósorban a nikkeltartalmú acélok gyártásának indokolatlanul hosszabb adagideje, különböző módon jelzik a nikkeltartalom kéntelenítést gátló hatását az acélgépjáratásakor, és negatív befolyását melegmegmunkáláskor.

A termodinamikai számítások szerint [8] viszont nincsenek meg a nikkelt (II)-szulfid képződés termodinamikai feltételei éppen úgy, mint azt az általános felfogás is tartja. A szulfidképződés és az acélból való eltávolításuk nehézségei ezért nem állhatnak fenn, tehát ilyen vonatkozásban sem negatív, sem pozitív hatásuk nem lehet a kéntelenítési folyamatokra.

Az elméleti ismeretek és a gyakorlati tapasztalatok vizsgálata során kimutatott ellentmondás okainak, illetve a Ni-tartalmú acélok különleges viselkedésének feltárása, valamint az összefüggések pontosabb megismerése érdekében szükségessé vált jelentős laboratóriumi és üzemi kísérletek elvégzése.

A laboratóriumi kísérletek leírását, valamint a kapott adatok értékelését az alábbiakban teszem meg.

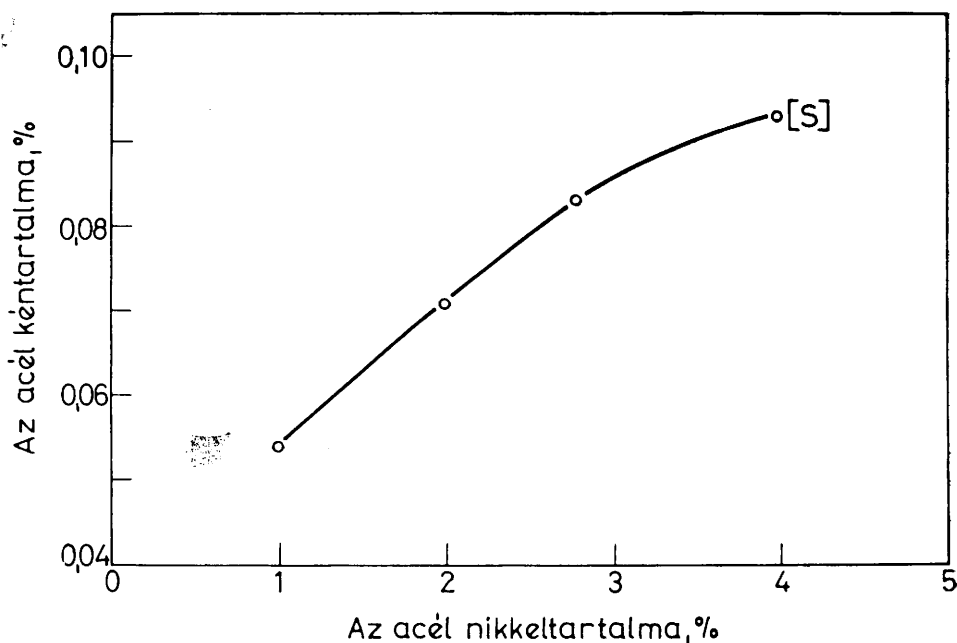
A Nehézipari Műszaki Egyetem vaskohászattani tanszékének laboratóriumi kemencéjében kísérleti adagokat gyártottunk le. Az acél összetétele adagonként azonos volt, csupán nikkeltartalmukat változtattuk. A fémes betét összetételét és Ni-tartalmának változását az 1. táblázat mutatja. A salakot azonos összetételű és mennyiségű alapanyagokból állítottuk elő. A fémes betét és a salak mennyiségi aránya is minden adagnál azonos volt.

A betét összeállításánál 3000 g acélból indultunk ki, amelyhez a nikkelt kockanikkelt formájában adagoltuk. A salak kiképzéséhez vegytiszta (p. a.) kalcium-oxidot, szilícium-dioxidot, valamint 75%-os ferro-szilíciumot és 67%-os ferro-mangánt ötvöztünk be. Az adag berakása és beolvasztása után valamennyi adagnál 1600 °C hőmérsékleten adagoltuk a salakképző hozaganyagokat.

E komponenseket adagonként azonos módon és többször átkavartuk, így biztosítva a salak megolvadását, homogenitását és a fémmel történő intenzív érintkezését. A reakcióidő minden adagnál a teljes beolvadástól számítva 20 perc volt. Minden esetben azonos hőmérsékleten, 20 perc reakcióidő eltelte után salak- és fémpróbákat vettünk, a maradék acélt pedig kis kokillába öntöttük le. Az acélpróbákat 8 mm átmérőjű kvarcscsővel emeltük ki. Összetételüket megfelelő előkészítés után hagyományos elemzéssel határoztuk meg. A salakpróbákat a salak előzetes átkeverése után fémrúddal vettük ki. A salakot porítottuk, majd összetételüket ugyancsak hagyományos módon határoztuk meg.

Tekintettel arra, hogy az indukciós kemencében a salak a fémfürdő hatására olvad meg, ezért a salak tömegében a hőmérséklet csökken a fém felületétől távolodva, ami a salak bizonyos mértékű inhomogenitását idézi elő. Homogénnek és reakcióképesnek csak a fémmel közvetlenül érintkező salakrétegek tekinthetők. Természetesen a salakpróbavételnél nem lehetséges a salaknak csak ezen rétegéből mintát venni, ezért a négy adag salakpróbáit átlagoltuk a valószínű salakösszetétel jobb megközelítése érdekében. Ezt azért is megtehettük, mert minden esetben azonos összetételű és mennyiségű salakképzőt adagoltunk, azonos hőmérsékleten és azonos időpontokban.

A négy laboratóriumi kísérleti adag átlagos salakösszetételét szintén az 1. táblázatban mutatjuk be. A táblázat adatai alapján szerkesztettük meg az 1. ábra diagramját, amelyből látható, hogy a teljesen azonos feltételek mellett az acél nikkel tartalmának növekedésével emelkedett az acélban visszamaradt kén mennyisége.



1. ábra

**Növekvő Ni-tartalmú laboratóriumi acéladagok acélösszetétele és átlagos salakösszetétele**

**Acélösszetétel**

*1. táblázat*

Adag- szám	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
1	0,16	0,86	0,24	0,027	0,054	0,11	0,99	0,14
2	0,25	0,87	0,60	0,025	0,071	0,09	1,99	0,15
3	0,16	0,63	0,28	0,017	0,083	0,06	2,81	0,22
4	0,07	0,30	0,14	0,010	0,093	0,05	3,98	0,15

**Átlagos salakösszetétel**

Adag- szám	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σsalak	CaO SiO <sub>2</sub>
1—4	18,35	13,80	45,96	12,39	0,90	4,16	2,40	0,475	0,104	1,56	100,09	2,49

A kapott összefüggés okainak feltárása végett elsősorban azt vizsgáltuk, hogy növekvő nikkeltartalmú adagjainknál az önálló NiS- és MnS-fázis képződésének termodinamikai lehetőségei a laboratóriumi adagok körülményei között adottak-e?

Általánosan érvényes összefüggések, amelyeket számításainkhoz felhasználtunk, a következők:

$$[\text{Me}] + [\text{S}] = \text{MeS} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{a_{\text{MeS}}}{a_{[\text{Me}]} \cdot a_{[\text{S}]}} \quad (2)$$

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln K_a \quad (3)$$

illetve:

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + 4,57 \cdot T \lg K_a \quad (4)$$

Az aktivitási értékeket F u w a és C h i p m a n módszerével [9] számítottuk ki:

$$a_{\text{MeS}} = 1 \text{ (önálló szulfidfázis esetén)} \quad (5)$$

$$a_{[\text{Me}]} = \gamma_{[\text{Me}]}^{\Sigma \text{ötv.}} \cdot [\text{Me}, \%] \quad (6)$$

$$a_{[\text{S}]} = \gamma_{[\text{S}]}^{\Sigma \text{ötv.}} \cdot [\text{S}, \%] \quad (7)$$

A többalkotós acélfürdőre érvényes aktivitási együtthatók értékeit az alábbi ismert összefüggés alapján határoztuk meg:

$$\lg \gamma_{\text{Me}}^{\Sigma \text{ötv.}} = [\text{A}\%] \cdot e_{\text{Me}}^{\text{A}} + [\text{B}\%] \cdot e_{\text{Me}}^{\text{B}} + \dots + [\text{j}\%] \cdot e_{\text{Me}}^{\text{j}} \quad (8)$$

A számításokhoz szükséges adagösszetételt az 1. táblázat, a jelenleg ismeretes aktivitási együtthatók  $e_i^j \cdot 10^2$  értékeit a 2. táblázat tartalmazza. A mangán-, nikkel- és a kénaktivitás értékeit a fent említett módszerrel számítottuk ki. A kiszámított aktivitásértékek birtokában — azaz a 3., 4., 5. táblázat adatai és a folyékony acélban oldott komponensekből keletkező szulfidok (NiS<sub>f</sub>, MnS<sub>f</sub> és [FeS]) normál szabadentalpiáinak 1600 °C-ra kiszámított értékei ismeretében — a (2) és (4) egyenletek segítségével határoztuk meg kísérleti adagjainkban keletkező szulfidok szabadentalpia változásának értékeit.

A folyékony acélban oldott komponensekből keletkező szulfidok normál szabadentalpia változásának 1600 °C-ra számított értékei a következők:

$$[\text{Ni}] + [\text{S}] = \text{NiS}_f \quad \Delta G_{1600^\circ\text{C}}^0 = + 34\,780,97 \text{ cal.gmól}^{-1}$$

$$[\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS}_f \quad \Delta G_{1600^\circ\text{C}}^0 = + 5\,149,54 \text{ cal.gmól}^{-1}$$

$$\text{Fe}_f + [\text{S}] = [\text{FeS}] \quad \Delta G_{1600^\circ\text{C}}^0 = - 3\,833,59 \text{ cal.gmól}^{-1}$$

$e_i^j \cdot 10^2$  értékek 1600 °C hőmérsékleten

2. táblázat

Ol- dott elem	Egyéb ötvözők (j)																				
	Al	Au	C	Cb	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Ni	O	P	Pt	S	Si	Sn	Ti	V	W
Al	4,8	—	11	—	—	—	—	34	—	—	0,5	—	—160	—	—	4,9	6,0	—	—	—	—
C	4,8	—	22	—6,0	1,2	—2,4	1,6	72	—	—0,9	11,1	1,2	—9,7	—	—	9	10	280	—	—3,8	—3,3
Co	—	—	6	—	—	—	—	11	—	—	4,7	—	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—10	—	—	—	—	—11	—	—	—16,6	—	—13	—	—	—3,55	—	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—7,7	—	—	—7,8	—	0	—	—	—4,3	0	—	—	—	—
Mo	—	—	—7	—	—	—	—	—	—	—	—7,8	—	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	5,9	—	—	—	—	0	—	—	4,2	0,0	2,1	—	—	0	1,0	—	—	—	—
O	—94	—0,40	—13	—14	0,7	—4,1	—0,9	—	0	0,35	5,7	0,6	20	7,0	0,4	—9,1	—14	0	—19	—27	0,8
S	5,8	—	24	—	—	—2,2	—1,2	26	—2,5	—	3,0	0	—18	4,5	—	—2,8	6,6	—	—	—	—
Si	6,3	—	24	—	—	—	0	76	0	—	9,3	0,5	—25	8,6	—	5,7	32	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—385	—	—	—210	—	—56	—	—	—	—	—	—	—	—
W	—	—	—4,7	—	—	—	—	—	—	—	—2,6	—	9,7	—	—	—	—	—	—	—	—

Kísérleti adagjainkban végbemenő szulfid-reakciók szabadentalpia-változásának értékeit 1600 °C-ra a 6. táblázatban tüntettük fel.

A (4) egyenlet numerikus értékeit az alapvetően vizsgált Ni(II)-szulfidra vonatkoztatva nemcsak 1873 °K-ra, hanem az 1500...2000 °K hőmérsékleti intervallum közbeeső értékeire is kiszámítottuk és a 7. táblázatban foglaltuk össze. Az így nyert adatokat a 2. és a 3. ábra diagramjaival szemléltetünk.

### Mangán aktivitási értékek

3. táblázat

Adag- szám	[S %]	$\lg \gamma_{\text{Mn}}^{\Sigma\text{ötv.}}$	$\gamma_{\text{Mn}}^{\Sigma\text{ötv.}}$	[Mn %]	$a_{[\text{Mn}]}$
		$-4,3 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{S \%}]$			$\gamma_{\text{Mn}}^{\Sigma\text{ötv.}} \cdot [\text{Mn \%}]$
1	0,054	—0,00232	0,9948	0,86	0,8555
2	0,071	—0,00305	0,9930	0,87	0,8639
3	0,083	—0,00357	0,9920	0,63	0,6249
4	0,093	—0,00400	0,9908	0,30	0,2972

### Nikkel aktivitási értékek

4. táblázat

Adag- szám	[C %]	[Si %]	$\lg \gamma_{[\text{Ni}]}^{\Sigma\text{ötv.}}$	$\gamma_{[\text{Ni}]}^{\Sigma\text{ötv.}}$	[Ni %]	$a_{[\text{Ni}]}$
			$5,90 \cdot 10^{-2} \cdot \text{C \%} + 1 \cdot 10^{-2} [\text{Si \%}]$			$\gamma_{[\text{Ni}]}^{\Sigma\text{ötv.}} \cdot [\text{Ni \%}]$
1	0,16	0,24	0,01184	1,0275	0,99	1,0172
2	0,25	0,60	0,02075	1,0488	1,99	2,0871
3	0,16	0,28	0,01224	1,0285	2,81	2,8901
4	0,07	0,14	0,00553	1,0128	3,98	4,0309

A 6. és 7. táblázat adataiból, valamint a 2. és 3. ábra diagramjaiból megállapíthattuk, hogy a vizsgált nikkel tartalmú kísérleti adagjaink esetében:

- a vizsgált hőmérsékletközben — így az acélgyártás hőmérsékletén is — *elméletileg nincs lehetőség az acélban oldott komponensekből önálló nikkel(II)-szulfid fázis létrejöttére;*
- az acélfürdő nikkel tartalmának százalékos növekedése *csökkenti* a folyamat normál szabadentalpia-változásának pozitív értékét, de olyan kémiai hatást előidézni *nem tud*, amely a  $\Delta G_T < 0$  értékhez vezetne, és így *lehetővé tenné az önálló NiS-fázis kiválását;*
- a hőmérséklet növekedése, a vizsgált nikkel tartalmak esetében *egyértelműen csökkenti az önálló NiS-fázis keletkezésének lehetőségét is.*

Tekintettel arra, hogy az acélban visszamaradt zárványok kémiai és metallográfiai vizsgálata során nem tudtunk nikkel(II)-szulfidot kimu-

# Laboratóriumi kísérleti acéladagok kénaktivitás értékei

5. táblázat

Adag- szám	[C ‰]	[Cr ‰]	[Cu ‰]	[Mn ‰]	[P ‰]	[S ‰]	[Si ‰]	$24 \cdot 10^{-2}$ [C ‰]	$-2,2 \cdot 10^{-2}$ [Cr ‰]	$-1,2 \cdot 10^{-2}$ [Cu ‰]
1	0,16	0,11	0,14	0,86	0,027	0,054	0,24	0,0384	—0,0024	—0,0017
2	0,25	0,09	0,15	0,87	0,025	0,071	0,60	0,0600	—0,0020	—0,0018
3	0,16	0,06	0,22	0,63	0,017	0,083	0,28	0,0384	—0,0013	—0,0026
4	0,07	0,05	0,15	0,30	0,010	0,093	0,14	0,0168	—0,0011	—0,0018

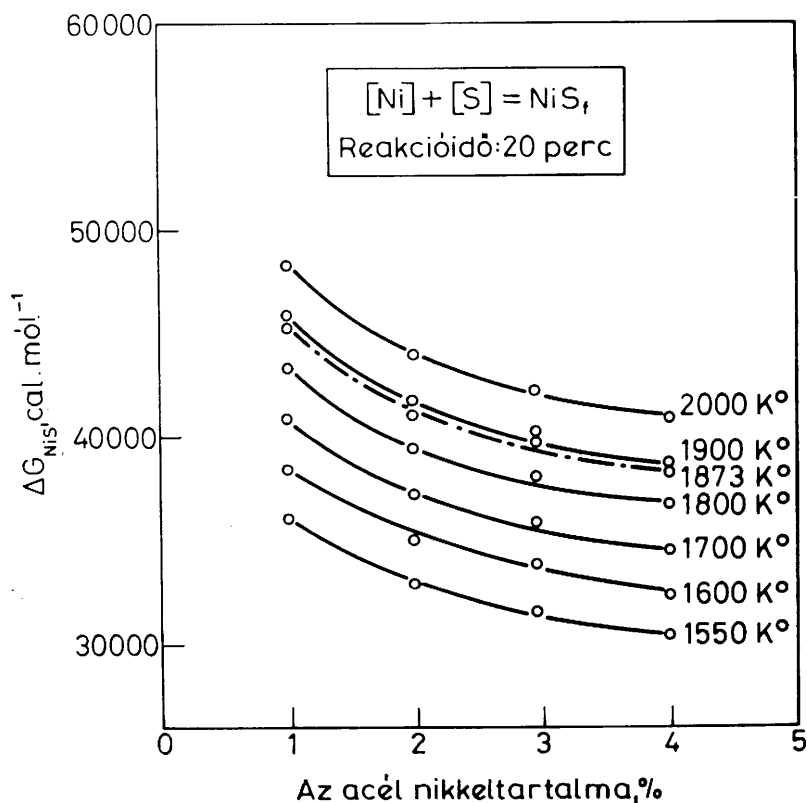
Adag- szám	$-2,5 \cdot 10^{-2}$ [Mn ‰]	$4,5 \cdot 10^{-2}$ [P ‰]	$-2,8 \cdot 10^{-2}$ [S ‰]	$6,6 \cdot 10^{-2}$ [Si ‰]	$\lg \gamma_{[S]}^{\Sigma \text{ötv.}}$	$\gamma_{[S]}^{\Sigma \text{ötv.}}$	$\frac{a_{[S]}}{\gamma_{[S]}^{\text{ötv.}} \cdot [S \text{ ‰}]}$
1	—0,0215	0,0012	—0,0015	0,0158	0,0283	1,0673	0,0576
2	—0,0217	0,0011	—0,0020	0,0396	0,0712	1,186	0,0842
3	—0,0157	0,0008	—0,0023	0,0185	0,0358	1,0868	0,0901
4	—0,0075	0,0005	—0,0026	0,0092	0,0135	1,0315	0,0959

**Szulfid-képződési reakciók szabadentalpia-változásának  
értékei 1873 °K-on**

6. táblázat

Adag- szám	Ni, %	$\Delta G_{1873^\circ K} = \Delta G^\circ + 4,575 \cdot T \cdot \lg K_a$		
		$\Delta G_{NiS_f}$	$\Delta G_{MnS_f}$	$\Delta G_{[FeS]}$
		cal · mól <sup>-1</sup>		
1	0,99	+ 45 313,95	+ 16 358,61	+ 1393,45
2	1,99	+ 41 260,83	+ 14 909,60	— 20,44
3	2,88	+ 39 798,11	+ 15 856,47	— 274,94
4	3,98	+ 38 307,96	+ 18 390,32	— 502,87

tatni, s mivel az önálló szulfidfázis keletkezésének feltételei nincsenek meg, ezért az acél nikkeltartalmának befolyását a kéntelenítésre, *más tényezők hatására kell visszavezetni*. Feltételezésünk szerint a jelenlevő nikkelt vagy a kéntelenítési reakció mechanizmusát változtatja meg, vagy a nikkelt oldódása következtében reakciókinetikai gátlások léphetnek fel az acél tömegében, illetve a reakció zónájában.



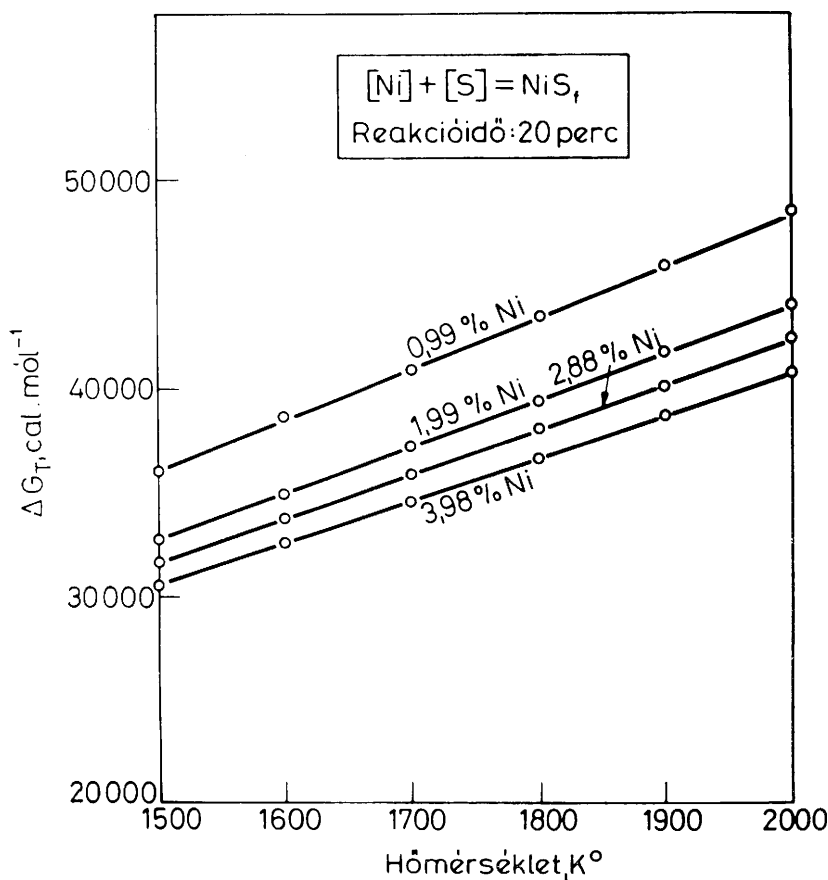
2. ábra



**Nikkeltartalmú laboratóriumi kísérleti acéladagok  $\Delta G_T$  értékei  
különböző hőmérsékleteken**

7. táblázat

Adag- szám	Ni, %	lg $K_a$	$\Delta G_{NiS} = \Delta G^\circ + 4,575 \cdot T \cdot \lg K_a \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1}$					
			1500°K	1600°K	1700°K	1800°K	1900°K	2000°K
			$\Delta G^\circ = 27\,753$	29\,624	31\,513	33\,402	35\,291	37\,180
1	0,99	1,2319	36\,170,38	38\,641,51	41\,094,10	43\,546,69	46\,000,29	48\,451,89
2	1,99	0,7552	32\,916,87	35\,151,33	37\,385,79	39\,620,25	41\,854,71	44\,089,16
3	2,81	0,5844	31\,744,76	33\,901,23	36\,057,39	38\,213,71	40\,370,03	42\,526,35
4	3,98	0,4128	30\,559,60	32\,636,91	34\,714,22	36\,791,53	38\,868,83	40\,946,14



3. ábra

#### FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Alcock C. B.—Richardson F. D.: Acta Metallurgica. 1958. vol. 6. p. 385—395.
- [2] Alcock C. B.—Cheng L. L.: Journal of The Iron and Steel Institute 1960. júl. p. 169—173.
- [3] Lória E. A.: Electric furnace proceedings, AIME. 1960. p. 202.
- [4] Prabhal K. S.: Kandidátská dizertacni práce. 1964.
- [5] Prabhal K. S.—Búžek Z.—Benda M.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XI. rok 1965, cisko 3, rada hutnická, olánek 212.
- [6] Benda M.—Pétros J.—Búžek Z.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XIV. rok 1968, cisko 3, rada hutnická, clánek 451.
- [7] Chmélár I.—Búžek Z.—Hliněný J.: Sbornik vedeckych prací Vysoké školy báňské v Ostrave Rocnik XIV. rok 1968, cisko 3, rada hutnická, clánek 451.
- [8] Dr. Szűcs László: Kandidátusi értekezés, 1971. p. 40—58.
- [9] Dr. Simon S.: Acélgártás I. Tankönyvkiadó, 1968.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ О ВЛИЯНИИ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ СТАЛИ НА ОБЕССЕРИВАНИЕ

Д-р Ласло Сюч

Данные технической литературы о теплопластичных свойствах стали, содержащей никель и необоснованно длительная продолжительность плавки, по разному отмечают предохраняющее влияние никеля на обессеривание. Чтобы раскрыть причины противоречий между теоретическими знаниями и практическими опытами, необходимо было производить ряд лабораторных экспериментов.

В лабораторных печах мы произвели экспериментальные дозы. Состав стали в дозах был тождествен, меняли только содержание никеля. При постоянной температуре после каждых 20 минут реакционного срока брали образец из шлака и металла, а остальную сталь вылили в кокилы.

По данным таблицы и по диаграммам мы можем установить, что при температуре, при которой проводились эксперименты, так и при температуре плавления стали, теоретически нет возможности для возникновения самостоятельного никель II сульфид фазиса из растворённых в стали компонентов. Увеличение процентного содержания никеля сатльной бани понижает позитивную величину нормального изменения свободной энтальпии процесса, но всё-таки, оно не может вызвать такую химическую реакцию, которая могла бы способствовать осаждению самостоятельного никель II сульфид фазиса. Рост температуры в исследуемых содержаниях никеля уменьшает возможность возникновения самостоятельного никель II сульфид фазиса.

По нашим предположениям присутствующий никель или изменяет механизм обессеривания, или в последствии растворения никеля могут возникать реакционно-кинетические задержки в массе стали или в зоне реакции.

## LABORATORY ANALYSES DEMONSTRATING THE INFLUENCE OF THE NICKEL OF STEEL ON DESULPHURIZATION

DR. LÁSZLÓ SZÜCS

The data of technical literature of heat-plasticity qualities of nickel steels, furthermore the gratuitously longer tap-to-tap time of the production of nickel steels diversely point out the action of nickel preventing desulphurization. The revelation of the causes of contradictions between theoretical knowledge and practical experiences makes significant laboratory experiments necessary.

We have produced test heats in a laboratory furnace. The components of steel were the same in each heat, only its nickel percentage was changed. After a 20-minute reaction time dross and metal samples were taken at the same temperature every time, the residuary steel was cast into small chill forms. We have concluded from the data of the charts and the diagrams of the figures that within the analysed temperature scale — also at the temperature of steel production — there is theoretically no chance of producing independent NiS phase of components dissolved in steel. Moreover the percental diminution of the nickel percentage of the steel bath diminishes the positive value of the normal free-enthalpy change of the process but it cannot evoke a chemical action that would enable the precipitation of an independent NiS phase. In the case of the analysed nickel percentages the increase of the temperature unambiguously diminishes the chance of the formation NiS phase too.

In our supposition either the mechanism of the desulphurization reaction is changed by the nickel being present or — in consequence of the solution of nickel — reaction-kinetic hindrances may occur in the quantity of steel and in the reaction zone respectively.